

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-22116

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	1/08	T		
	7/038	5 0 5		
	7/075	5 1 1		
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 W
				5 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-157524

(22) 出願日 平成6年(1994)7月8日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 鈴木 康平

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 山下 元治

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 上田 博一

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

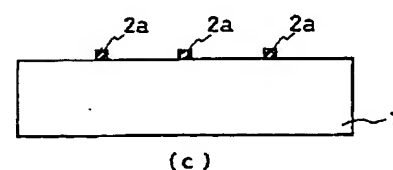
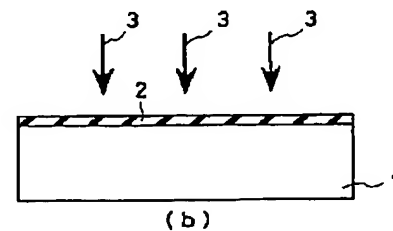
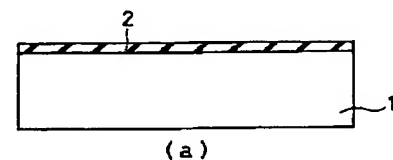
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 パターン形成工程において時間的制約がなく、パターンの寸法の安定性及び再現性が優れたパターン形成方法を提供する。

【構成】 先ず、試料1上にラダーシリコン型SOGを100nmの厚さに塗布してレジスト膜2を形成した後、ホットプレートで80℃の温度で5分間ベークする。次に、集束イオンビーム装置を使用して、1価のGaイオン3を加速エネルギーが100keV、ドーズ量が $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ の条件でレジスト膜2の所定の領域に照射する。イオンビームに照射された領域のラダーシリコン型SOGは脱水縮合して、ブタノール等の溶媒に不溶性となる。次いで、基板1をブタノール溶液中に浸漬する。これにより、イオンビームの照射を受けた領域のレジスト膜2のみがレジストパターン2aとして残存し、他の領域のレジスト膜2はブタノール溶液に溶解する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 部材上にラダーシリコン型スピノングラスからなるレジスト膜を形成するレジスト形成工程と、前記レジスト膜に対して電子ビーム及びイオンビームのいずれかを所定のパターンで照射するリソグラフィ工程と、前記レジスト膜を現像して所定のパターンを形成する現像工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は超 LSI、半導体を利用した各種センサ及びマイクロマシン等の製造並びに位相シフトリソグラフィ用フォトマスクの修正に好適のパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 超 LSI に代表される微細構造の形成には、まず、表面に被加工層が形成された基板上にレジストと呼ばれる感光剤を塗布してレジスト膜を形成し、次に水銀ランプ等の紫外光を放出する光源によりフォトマスクと呼ばれる原図に予め描画されたパターンをレジスト膜上に投影し、現像することにより前記レジスト膜にパターンを転写し、これをマスクとして前記被加工層を加工（エッチング等）するという方法が使用されている。被加工層の加工が完了した後は、前記レジスト膜を酸素プラズマにより分解及び剥離する。

【0003】 ここで、レジスト膜にパターンを転写する工程はフォトリソグラフィ工程と呼ばれている。フォトリソグラフィによって転写可能なパターン線幅の下限値、即ち、解像力限界は光源の波長に依存するため、水銀ランプの輝線の一つであり、波長が 365 nm の i 線及び波長が 248 nm の KrF エキシマレーザ等の短波長の紫外光を使用しても、線幅が 100 nm 以下のパターンを形成するのは困難である。

【0004】 そこで、線幅が 100 nm 以下の微細パターン形成には、紫外光に替えて 20~200 keV のエネルギーに加速された電子ビーム又はイオンビームが使用されている。電子ビーム及びイオンビームを用いたリソグラフィは、夫々電子ビームリソグラフィ及びイオンビームリソグラフィと呼ばれている。これらの電子ビームリソグラフィ及びイオンビームリソグラフィでは、フォトマスクを使用せず、レジスト膜に電子ビーム又はイオンビームでパターンを直接描画する。従来、これらのリソグラフィに好適なレジストとして、メタクリル酸メチルのポリマー（以下、PMMA という）が知られている。しかし、PMMA にはプラズマエッチングに対する耐性が弱いという欠点がある。

【0005】 ところで、従来から IC の製造時に塗布絶縁膜としてスピノングラス（以下、SOG という）が使用されているが、近時、SOG が電子ビーム又はイオンビームの照射によって脱水縮合し、有機溶媒に対して

不溶性のシリコン酸化物に変化するという性質を利用して、SOG をネガレジストとして使用することが提案されている（A. Imai, H. Fukuda, T. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2653; Y. Koh, T. Goto, J. Yanagisawa, K. Gamō, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 4479）。図 8 は SOG の化学構造の一例を示す図である。この図 8 においては、シリコン（Si）に対し 4 つの OH 基が結合しているが、OH 基をメチル基で置換したものも含めて直鎖型 SOG という。SOG をレジストとして使用した場合は、現像液としてはメタノール及びブタノール等の有機溶媒を使用する。このようにして形成される SOG のパターンは、そのままエッチングマスクとしても使用可能である（特開平 3-287163 号）。また、フォトリソグラフィの解像力を向上させるための技術である位相シフトリソグラフィではフォトマスク上にシリコン酸化膜からなるシフターを形成するが、その製造工程における欠陥修正にも SOG を使用したパターン形成方法が使用可能である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、直鎖型 SOG の脱水縮合反応は、電子ビーム及びイオンビームの照射がなくても大気中及び真空中で時間の経過と共に徐々に進行するという性質があるため、従来の SOG によるパターン形成方法においては、SOG の塗布から 7 時間以内にイオンビーム又は電子ビームの照射及び現像を終了しなければならないという製造工程上の問題点がある。例えば、本願発明者等が上述の問題点を確認すべく直鎖型 SOG を使用して実施した実験においては、直鎖型 SOG を試料に塗布し、80℃ の温度で 5 分間のソフトベークを施した後、この SOG を塗布した試料を放置した結果、8 時間後には既に直鎖型 SOG は溶媒に対して不溶化しており、パターン形成に供することはできなかった。

【0007】 このように、直鎖型 SOG を使用したパターン形成方法は、時間が経過するに伴って SOG が不溶化するため、直鎖型 SOG の塗布から電子ビーム又はイオンビームの照射及び現像に到る一連の工程を速やかに行う必要があるという製造工程上の問題点がある。また、塗布した直鎖型 SOG の脱水縮合反応が時間の経過と共に進行するため、現像によりパターンを形成するときに現像液に溶解する未反応の直鎖型 SOG の量が時間経過と共に減少する。従って、電子ビーム又はイオンビームの照射により形成されるパターンの寸法が時間が経過するに従って変化するという問題点もある。

【0008】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、パターン形成工程において時間的制約がなく、現像までの時間によりパターンの寸法が変化することを回避できて、パターンの寸法の安定性及び再現性が優れたパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るパターン形成方法は、部材上にラダーシリコン型スピノングラスからなるレジスト膜を形成するレジスト形成工程と、前記レジスト膜に対して電子ビーム及びイオンビームのいずれかを所定のパターンで照射するリソグラフィ工程と、前記レジスト膜を現像して所定のパターンを形成する現像工程とを有することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】本願発明者等は、パターン形成工程における時間的制約がなく、パターンの寸法の時間的な安定性及び再現性が高いパターン形成方法を提供するべく検討した結果、レジスト材にラダーシリコン型SOGを使用することにより、本発明の目的を達成することができることを見出した。図1はラダーシリコン型SOGの化学構造を示す図である。ラダーシリコン型SOGは、Si原子がラダー（梯子）状に連結されてなるSOGであり、例えば図1に示すラダーシリコン型SOGにおいては、4個のSi原子と各Si原子間を連結するO原子により構成される環状体と、各Si原子に結合されたCH<sub>3</sub>と、前記環状体間を連結するOH及びOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>とにより構成されている。この種のラダーシリコン型SOGは経時的な安定性が優れている。例えば、本願発明者等は、図1に示すラダーシリコン型SOGの性質を確認するべく実験を行った。先ず、ラダーシリコン型SOGを試料に塗布し、その後80℃の温度で5分間ソフトベークした後、72時間放置した。そして、ラダーシリコン型SOGがブタノールに溶解するか否かを調べた。その結果、ラダーシリコン型SOGは依然としてブタノールに可溶であり、脱水縮合していないことが判明した。

【0011】また、他の試料にラダーシリコン型SOGを塗布し、その後80℃の温度で5分間のソフトベークを実施した。そして、14時間後にラダーシリコン型SOG膜に対し、真空中で100keVのエネルギーに加速された1価のGaイオンビームをドーズ量が $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ の条件で所定のパターンに照射した。更に20時間後に、このラダーシリコン型SOG膜を塗布した試料をブタノール溶液に浸漬した。その結果、イオンビームを照射しなかった領域のラダーシリコン型SOG膜は溶解除去され、またイオンビームを照射した領域のラダーシリコン型SOG膜はブタノールに溶解せず残存して、所定のパターンを得ることができた。なお、同様の実験を直鎖型SOGを使用して実施したところ、直鎖型SOGは現像時にはSOG膜全体がブタノールに対して不溶化しており、パターンを形成することができなかった。従って、本発明においては、ラダーシリコン型SOGによりレジスト膜を形成する。

【0012】本発明に係るパターン形成方法においては、部材上にラダーシリコン型SOGを塗布してレ

ジスト膜を形成し、このレジスト膜に対して、電子ビーム又はイオンビームを照射して所定のパターンを描画するので、レジスト膜の経時的安定性が優れており、パターン形成工程における時間的制約を解消できると共に、例えば線幅が100nm以下の微細パターンであっても、寸法安定性及び再現性が優れたパターン形成が可能である。

## 【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例について、添付の図面を参照して具体的に説明する。図2(a)乃至(c)は本発明の第1の実施例に係るパターン形成方法を工程順に示す断面図である。本実施例はラダーシリコン型SOGを単層のレジスト膜として使用した例である。図2(a)に示すように、レジスト形成工程として、表面に被加工層（図示せず）が形成された基板1上にラダーシリコン型SOGを100nmの厚さに塗布してレジスト膜2を形成する。次に、この基板1をホットプレートで80℃の温度で5分間ベークする。

【0014】そして、図2(b)に示すように、リソグラフィ工程として、集束イオンビーム装置を使用して、1価のGaイオン3を加速エネルギーが100keV、ドーズ量が $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ の条件でレジスト膜2に照射する。この場合に、基板1の表面の被加工層をエッチングするときにマスクとなるべき領域のみにイオンビームを選択的に照射する。そうすると、イオンビームが照射された領域のレジスト膜2中のラダーシリコン型SOGが脱水縮合してブタノール又はメタノール等の有機溶媒に対して不溶性に変化する。

【0015】次いで、現像工程として、基板1及びレジスト膜2を例えばブタノール溶液中に30秒間浸漬し、その後純水で30秒間洗浄する。これにより、図2

(c)に示すように、基板1上のレジスト膜2のうちのイオンビームの照射を受けた領域のレジスト膜2がレジストパターン2aとして残存し、それ以外の領域のレジスト膜2がブタノール溶液に溶解する。このようにして、ラダーシリコン型SOGが脱水縮合したシリコン酸化膜による所定の形状のレジストパターン2aを形成することができる。

【0016】このように本実施例に係るパターン形成方法においては、レジスト膜2をラダーシリコン型SOGを使用して形成しており、このレジスト膜2は真空中及び大気中で脱水縮合が殆ど進行しないため、パターン形成工程において時間による制約がないと共に、イオンビームの照射により形成されるパターンの寸法が時間経過に伴って変化するということがないため、例えば線幅が100nm以下の微細パターンにおいても寸法の安定性及び再現性が優れたパターン形成が可能になる。従って、このようにして形成したレジストパターン2aをマスクとして基板1をエッチングすれば、超LSI、半導体を利用した各種センサ及びマイクロマシン等の製造に

5

において、製品の歩留まり及び信頼性が向上する。また、本実施例方法により位相シフトリソグラフィ用のフォトマスクのシフターの欠陥部分にラダーシリコン型 SOG をパターン形成することにより、シフターの欠陥修正も可能であり、欠陥修正の歩留まり及び信頼性が向上するという効果もある。

【0017】図 3 乃至図 7 は、本発明の第 2 の実施例に係るパターン形成方法を工程順に示す断面図である。本実施例は本発明をラダーシリコン型 SOG により上層レジスト膜を形成した多層レジスト法によるパターン形成方法に適用した例である。まず、図 3 に示すように、表面に下地被加工層が設けられた基板 4 上に通常のノボラック系レジスト（フォトリソレジスト）材を  $1\mu\text{m}$  の厚さに塗布して下層レジスト膜 5 を形成する。そして、この基板 4 をホットプレートで  $200^\circ\text{C}$  の温度で 15 分間ベークする。

【0018】次に、図 4 に示すように、下層レジスト膜 5 上に、ラダーシリコン型 SOG を  $100\text{nm}$  の厚さに塗布して、上層レジスト膜 6 を形成した後、ホットプレートで  $80^\circ\text{C}$  の温度で 5 分間ベークする。そして、図 5 に示すように、集束イオンビーム装置により、この上層レジスト膜 6 に対して 1 価の Ga イオン 7 を加速エネルギーが  $100\text{keV}$ 、ドーズ量が  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  の条件で照射する。この場合に、レジスト膜 6 を残すべき領域にイオンビームを選択的に照射する。そうすると、その領域のラダーシリコン型 SOG は脱水縮合して、有機溶媒に対して不溶性に変化する。なお、ラダーシリコン型 SOG は時間の経過による脱水縮合の進行が殆どないので、イオンビームを照射した領域以外で脱水縮合が生じることはない。

【0019】次に、イオンビーム照射後の基板 4 をブタノール溶液中に 30 秒間浸漬し、その後、純水で 30 秒間洗浄する。その結果、図 6 に示すように、ラダーシリコン型 SOG が脱水縮合したシリコン酸化膜からなる所定形状のレジストパターン 6 a を得ることができる。

【0020】次いで、レジストパターン 6 a をマスクとして  $\text{O}_2$  プラズマエッチングにより下層レジスト膜 5 をエッチングすることにより、レジストパターン 6 a の直下域に残存したレジスト膜 5 からなるレジストパターン 5 a を得る。このレジストパターン 5 a は下地被加工層をエッチングする際のマスクとして使用可能である。

【0021】本実施例においても、第 1 の実施例と同様の効果を得ることができる。また、本実施例は、基板 4 上に形成された下地被加工層の表面の段差が大きい場合に適している。即ち、下地被加工層の表面の段差が大きい場合に、下層レジスト膜 5 は厚さが異なる部分が生じ、通常の露光によるフォトリソグラフィを実施する

6

と、照射光と下地被加工層の表面で反射した光とが干渉して下層レジスト膜 5 に形成されるパターンの線幅等の形状が変形する虞があり、形成するパターンの安定性及び再現性が低くなる。本実施例の如く、下層レジスト膜 5 の上に形成した上層レジスト膜 6 に対し、イオンビームの照射による解像力が優れたレジストパターン 6 a を形成し、このレジストパターン 6 a をマスクとして  $\text{O}_2$  プラズマエッチングで下層レジスト膜 5 にパターンを転写することにより、段差がある下地被加工層上においても解像力が優れたパターン形成が可能になる。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ラダーシリコン型スピニングガラスを使用してレジスト膜を形成し、このレジスト膜に電子ビーム又はイオンビームを照射してパターン形成するので、パターン形成工程における時間的制約がなく、パターンの寸法が現像までの時間により変化するというものもないため、パターンの寸法の安定性及び再現性が優れている。このため、本発明は、超 LSI、半導体を利用した各種センサ及びマイクロマシン等の製造並びに位相シフトリソグラフィ用フォトマスクの欠陥の修正において、製品の歩留まり及び信頼性の向上を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ラダーシリコン型 SOG の化学構造を示す図である。

【図 2】(a) 乃至 (c) は本発明の第 1 の実施例に係るパターン形成方法を工程順に示す断面図である。

【図 3】本発明の第 2 の実施例に係るパターン形成方法の一工程を示す断面図である。

【図 4】同じくそのパターン形成方法の他の工程を示す断面図である。

【図 5】同じくそのパターン形成方法の更に他の工程を示す断面図である。

【図 6】同じくそのパターン形成方法の更に他の工程を示す断面図である。

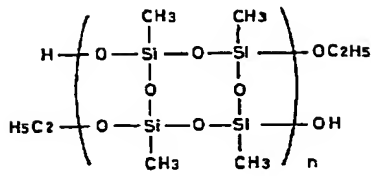
【図 7】同じくそのパターン形成方法の更に他の工程を示す断面図である。

【図 8】従来の直鎖型 SOG の化学構造を示す図である。

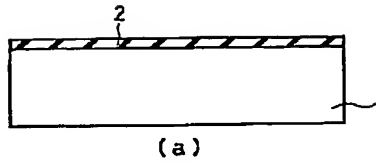
【符号の説明】

- 1, 4 ; 基板
- 2 ; レジスト膜
- 2 a, 5 a, 6 a ; レジストパターン
- 3, 7 ; Ga イオン
- 5 ; 下層レジスト膜
- 6 ; 上層レジスト膜

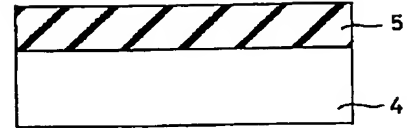
【図 1】



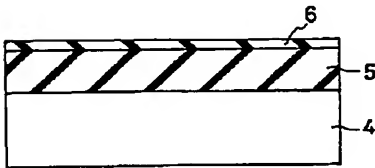
【図 2】



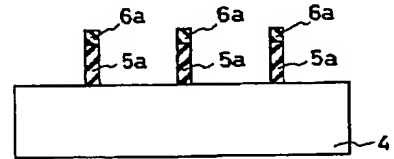
【図 3】



【図 4】



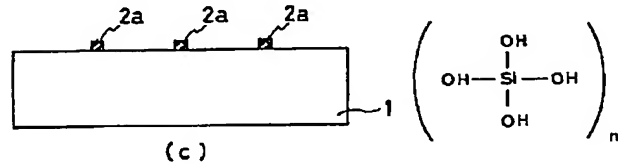
【図 7】



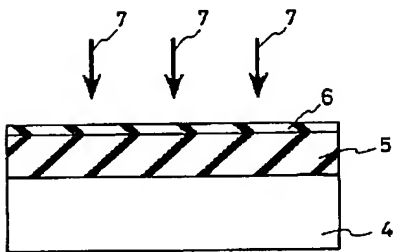
(a)

(b)

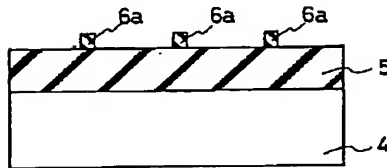
【図 8】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 3 F 7/20

識別記号

5 0 4

5 0 6

5 2 1

5 1 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7/26

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 4 1 P

5 6 9 A

**(19) Japan Patent Office (JP)**

**(12) Publication of Patent Application (A)**

**(11) Publication Number of Patent Application: JP-A-8-22116**

**(43) Date of Publication of Application: January 23, 1996**

**\*\*\*\*\***

**(54) [Title of the Invention] PATTERN FORMING METHOD**

**(57) [Abstract]**

**[Object]** To provide a pattern forming method which is free from a temporal restriction in the pattern forming step and which is excellent in dimensional stability and reproducibility of a pattern.

**[Construction]** First of all, a ladder silicone type SOG is coated in a thickness of 100 nm on a sample 1 to form a resist film 2, which is then baked at a temperature of 80°C for 5 minutes by a hot plate. Next, a monovalent Ga ion 3 is irradiated in a prescribed region of the resist film 2 under conditions of accelerating energy of 100 keV and a dose amount of  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  by using a focusing ion beam device. The ladder silicone type SOG in the ion beam-irradiated region causes dehydration and condensation so that it becomes insoluble in a solvent such as butanol. Subsequently, the substrate 1 is immersed in a butanol solution. In this way, only the resist film 2 in the ion beam-irradiated region remains as a resist pattern 2a, and the resist film 2 in the other region is dissolved in the butanol solution.

**[Claims]**

**[Claim 1]**

**A pattern forming method, which is characterized by including a resist forming step for forming a resist film made of a ladder silicon type spin-on glass on a member; a lithography step for irradiating the resist film with either electron beams or ion beams in a prescribed pattern; and a developing step for developing the resist film to form a prescribed pattern.**

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Application Field in Industry]**

**The present invention relates to a pattern forming method which is suitable for manufacturing various sensors and micromachines and so on utilizing an ultra LSI or a semiconductor and correcting a photomask for phase-shifting lithography.**

**[0002]**

**[Prior Art]**

**For forming a fine structure represented by ultra LSIs, there is employed a method in which a photosensitive agent called a resist is first coated on a substrate on the surface of which is formed a layer to be processed, thereby forming a resist film, a pattern which has been previously depicted on an original picture called a photomask is then projected on the resist film by a light source capable of releasing ultraviolet light such as a mercury vapor lamp, the pattern is transferred onto the foregoing resist film by development, and the foregoing layer to be processed is subjected to processing (etching, etc.) by using this as a mask. After completion of processing of the layer to be processed, the foregoing resist film is decomposed by oxygen plasma and separated.**

**[0003]**

Here, the step for transferring a pattern onto a resist film is called a photolithographic step. Since a lower limit in the width of pattern lines which can be transferred by lithography, namely a limit of a resolution relies upon the wavelength of a light source, even by using short-wavelength ultraviolet light as one of bright lines of the mercury vapor lamp, such as an i-line having a wavelength of 365 nm and a KrF excimer laser having a wavelength of 248 nm, it is difficult to form a pattern having a line width of not more than 100 nm.

[0004]

Then, in forming a fine pattern having a line width of not more than 100 nm, there are used electron beams or ion beams as accelerated to energy of from 20 to 200 keV in place of the ultraviolet light. The lithography using electron beams or ion beams is called electron beam lithography or ion beam lithography, respectively. In such electron beam lithography and ion beam lithography, a pattern is directly depicted on the resist film by electron beams or ion beams without using a photomask. Hitherto, a polymer of methyl methacrylate (hereinafter referred to as "PMMA") has been known as a resist suitable for such lithography. However, PMMA involves such a drawback that its resistance to plasma etching is weak.

[0005]

Now, there has hitherto been used a spin-on glass (hereinafter referred to as "SOG") as a coated insulating film at the time of manufacturing IC. In recent years, it is proposed to use SOG as a negative resist utilizing properties that SOG causes dehydration and condensation by irradiation with electron beams or ion beams to change to silicon oxide which is insoluble in an organic solvent (A. Imai, H. Fukuda and T. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), 2653; and Y. Koh, T. Goto, J. Yanagisawa and K. Gamo, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), 4479). Fig. 8 is a drawing to show one example of a chemical structure of SOG.



In this Fig. 8, though four OH groups are bound to silicon (Si), compounds including ones resulting from substituting the OH group with a methyl group are referred to as straight chain type SOG. In the case of using SOG as a resist, an organic solvent such as methanol and butanol is used as a developing solution. The thus formed pattern of SOG can be used not only as an etching mask as it is but also as an upper layer resist of a multilayered resist (JP-A-3-287163). Also, in phase-shifting lithography which is a technology for improving a resolution of photolithography, a shifter made of a silicon oxide film is formed on a photomask. The pattern forming method using SOG is also employable for correcting defects in its manufacturing step.

[0006]

[Problems for Solving the Problems]

However, since the dehydration and condensation reaction of straight chain type SOG have such properties that it gradually proceeds with a lapse of time in the atmosphere or in a vacuum even without irradiation with electron beams or ion beams, a pattern forming method by the conventional SOG involves a problem in view of the manufacturing step such that irradiation with ion beams or electron beams and development must be completed within 7 hours from coating of SOG. For example, for the sake of confirming the foregoing problem, in experiments made by the present inventors by using straight chain type SOG, the straight chain type SOG was coated on a sample and subjected to soft baking at a temperature of 80°C for 5 minutes, and the SOG-coated sample was then allowed to stand. As a result, after 8 hours, the straight chain type SOG was already insolubilized in a solvent so that it could not be provided for the pattern formation.

[0007]

In the light of the above, in the pattern forming method using straight chain type SOG, since SOG is insolubilized with a lapse of time, there was encountered a problem in view of the manufacturing step such that a series of steps from coating of the straight chain type SOG until irradiation with electron beams or ion beams and development must be rapidly carried out. Furthermore, since the dehydration and condensation reaction of the coated straight chain type SOG proceeds with a lapse of time, when a pattern is formed by the development, the amount of unreacted straight chain type SOG which is dissolved in the developing solution is reduced with a lapse of time. Accordingly, there is also a problem that the dimension of the pattern as formed by irradiation with electron beams or ion beams is changed with a lapse of time.

[0008]

In view of the such problems, the invention has been made, and an object thereof is to provide a pattern forming method which is free from a temporal restriction in the pattern forming process, is able to avoid changes of the dimension of a pattern with a time until the development and is excellent in dimensional stability and reproducibility of a pattern.

[0009]

[Means for Solving the Problems]

The pattern forming method according to the invention is characterized by including a resist forming step for forming a resist film made of a ladder silicon type spin-on glass on a member; a lithography step for irradiating the resist film with either electron beams or ion beams in a prescribed pattern; and a developing step for developing the resist film to form a prescribed pattern.

[0010]

[Action]

For the purpose of providing a pattern forming method which is free from a temporal restriction in the pattern forming process and which is high in dimensional stability with time and reproducibility of a pattern, the present inventors made investigations. As a result, it has been found that the object of the invention can be attained by using a ladder silicone type SOG as a resist material. Fig. 1 is a drawing to show a chemical structure of a ladder silicone type SOG. The ladder silicone type SOG is SOG in which Si atoms are connected in a ladder form. For example, the ladder silicone type SOG as shown in Fig. 1 is constructed of a cyclic body which is constructed of four Si atoms and O atoms connecting the respective Si atoms to each other,  $\text{CH}_3$  as bound to each Si atom, and OH and  $\text{OC}_2\text{H}_5$  connecting the respective cyclic bodies to each other. A ladder silicone type SOG of this type is excellent in stability with time. For example, for the purpose of confirming properties of the ladder silicone type SOG as shown in Fig. 1, the present inventors made experiments. First of all, a ladder silicone type SOG was coated on a sample, subjected to soft baking at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 5 minutes and then allowed to stand for 72 hours. Then, whether or not the ladder silicon type SOG is soluble in butanol was examined. As a result, it was noted that the ladder silicone type SOG is still soluble in butanol and does not cause dehydration and condensation.

[0011]

Also, a ladder silicon type SOG was coated on another sample and then subjected to soft baking at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 5 minutes. Then, after 14 hours, monovalent Ga ion beams as accelerated to energy of 100 keV were irradiated in a prescribed pattern against the ladder silicone type SOG film under conditions of a dose amount of  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ . In addition, after 20 hours, this sample having a ladder silicon type SOG film coated thereon was immersed in a butanol solution. As a result, the ladder silicon type SOG film in a region

where ion beams had not been irradiated was dissolved and removed, whereas the ladder silicon type SOG film in a region where ion beams had been irradiated remained without being dissolved. Thus, a prescribed pattern could be obtained. Incidentally, the same experiment was carried out by using a straight chain type SOG. As a result, in the straight chain type SOG, at the time of development, the whole of the SOG film was insolubilized in butanol so that a pattern could not be formed. Accordingly, in the invention, a resist film is formed by the ladder silicone type SOG.

[0012]

In the pattern forming method according to the invention, a resist film is formed by coating a ladder silicone type SOG on a member, and electron beams or ion beams are irradiated on this resist film to depict a prescribed pattern. Thus, stability with time of the resist film is excellent, and a temporal restriction in the pattern forming step can be overcome. Also, for example, even in a fine pattern having a line width of not more than 100 nm, it is possible to form a pattern which is excellent in dimensional stability and reproducibility.

[0013]

[Embodiments]

Next, the embodiments of the invention will be specifically described with reference to the accompanying drawings. Figs. 2(a) to 2(c) are each a cross-sectional view to show a pattern forming method according to a first embodiment of the invention in the step order. This embodiment is an example in which a ladder silicone type SOG is used as a single-layered resist film. As shown in Fig. 2(a), a ladder silicone type SOG is coated in a thickness of 100 nm on a substrate 1 on the surface of which is formed a layer to be processed (not shown), thereby forming a resist film 2. Next, this substrate 1 is baked at a temperature of 80°C for 5 minutes by a hot plate.

[0014]

Then, as shown in Fig. 2(b), as a lithography step, a monovalent Ga ion 3 is irradiated on the resist film 2 under conditions of accelerating energy of 100 keV and a dose amount of  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  by using a focusing ion beam device. In this case, the ion beams are selectively irradiated on only a region which should become a mask at the time of etching a layer to be processed on the surface of the substrate 1. In this way, the ladder silicone type SOG in the resist film 2 in the ion beam-irradiated region causes dehydration and condensation so that it becomes insoluble in an organic solvent such as butanol and methanol.

[0015]

Subsequently, as a development step, the substrate 1 and the resist film 2 are immersed in, for example, a butanol solution for 30 seconds and then rinsed with pure water for 30 seconds. In this way, as shown in Fig. 2(c), the resist film 2 in the ion beam-irradiated region of the resist film 2 on the substrate 1 remains as a resist pattern 2a, and the resist film 2 in the other region is dissolved in the butanol solution. In this way, it is possible to form the resist pattern 2a having a prescribed shape and made of a silicon oxide film in which the ladder silicone type SOG has caused dehydration and condensation.

[0016]

In the light of the above, in the pattern forming method according to this embodiment, since the resist film 2 is formed by using a ladder silicone type SOG and this resist film 2 does not substantially proceed with dehydration and condensation in a vacuum or in the atmosphere, not only the resist film 2 is free from a temporal restriction in the pattern forming process, but also the dimension of the pattern as formed by irradiation with ion beams is not changed with a lapse of time. Thus, for example, even in a fine pattern having a line width of not more than 100 nm, it becomes possible to form a pattern which is

excellent in dimensional stability and reproducibility. Accordingly, when the substrate 1 is etched by using, as a mask, the thus formed resist pattern 2a, in manufacturing various sensors and micromachines utilizing an ultra LSI or a semiconductor, the yield and reliability of products are improved. Furthermore, by subjecting a ladder silicone type SOG to pattern formation in a defective portion of a shifter of a photomask for phase-shifting lithography by the method of this embodiment, it is possible to correct the defect of the shifter. Also, there is brought an effect for improving the yield and reliability in correcting the defect.

[0017]

Fig. 3 to Fig. 7 are each a cross-sectional view to show a pattern forming method according to a second embodiment of the invention in the step order. This embodiment is an example in which the invention is applied to a pattern forming method by a multilayered resist method of forming an upper resist film by a ladder silicone type SOG. First of all, as shown in Fig. 3, a usual novolak based resin (photoresist) material is coated in a thickness of 1  $\mu\text{m}$  on a substrate 4 on the surface of which is provided an undercoat layer to be processed, thereby forming a lower resist film 5. Then, this substrate 4 is baked at a temperature of 200°C for 15 minutes by a hot plate.

[0018]

Next, as shown in Fig. 4, a ladder silicon type SOG is coated in a thickness of 100 nm on the lower resist film 5 to form an upper resist film 6, followed by baking at a temperature of 80°C for 5 minutes by a hot plate. Then, as shown in Fig. 5, a monovalent Ga ion 7 is irradiated on this upper resist film 6 under conditions of accelerating energy of 100 keV and a dose amount of  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  by using a focusing ion beam device. In this case, the ion beams are selectively irradiated in a region in which the resist film 6 should be made to

remain. In this way, the ladder silicone type SOG in that region causes dehydration and condensation so that it becomes insoluble in an organic solvent. Incidentally, since the ladder silicone type SOG does not substantially proceed with dehydration and condensation with a lapse of time, dehydration and condensation are not caused in other regions than that as irradiated with ion beams.

[0019]

Next, the substrate 4 after irradiation with ion beams is immersed in a butanol solution for 30 seconds and then rinsed with pure water for 30 seconds. As a result, as shown in Fig. 6, it is possible to obtain a resist pattern 6a having a prescribed shape and made of a silicon oxide film in which the ladder silicone type SOG has caused dehydration and condensation.

[0020]

Subsequently, by etching the lower resist film 5 by  $O_2$  plasma etching by using, as a mask, the resist pattern 6a, a resist pattern 5a made of the resist film 5 remaining in a region just below the resist pattern 6a is obtained. This resist pattern 5a can be used as a mask in etching an undercoat layer to be processed.

[0021]

In this embodiment, the same effects as those in the first embodiment can also be obtained. Furthermore, this embodiment is suitable for the case where a difference in level on the surface of the undercoat layer to be processed which is formed on the substrate 4 is large. That is, in the case where a difference in level on the surface of the undercoat layer to be processed is large, portions having a different thickness are generated in the lower resist film 5. Thus, when usual lithography is carried out, irradiated light and reflected light on the surface of the undercoat layer to be processed cause interference so that the shape, for example, the line width of the pattern as formed on the lower resist

film 5, is possibly deformed, resulting in lowering in the stability and reproducibility of the pattern to be formed. As in this embodiment, by forming the resist pattern 6a with an excellent resolution on the upper resist film 6 as formed on the lower resist film 5 by irradiation with ion beams and transferring a pattern onto the lower resist film 5 by O<sub>2</sub> plasma etching by using, as a mask, this resist pattern 6a, it becomes possible to form a pattern with an excellent resolution even on an undercoat layer to be processed with a difference in level.

[0022]

#### [Advantages of the Invention]

As described previously, according to the invention, since a resist film is formed by using a ladder silicone type spin-on glass and irradiated with electron beams or ion beams to form a pattern, the invention is free from a temporal restriction in the pattern forming process and free from changes of the dimension of a pattern with a time until the development, it is excellent in dimensional stability and reproducibility of a pattern. For that reason, the invention gives rise to an advantage that in manufacturing various sensors and micromachines and so on utilizing an ultra LSI or a semiconductor and correcting defects of a photomask for phase-shifting lithography, it is possible to design to improve the yield and reliability of products.

#### [Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a drawing to show a chemical structure of a ladder silicone type SOG.

[Fig. 2] Figs. 2(a) to 2(c) are each a cross-sectional view to show a pattern forming method according to a first embodiment of the invention in the step order.

[Fig. 3] Fig. 3 is a cross-sectional view to show one step of a pattern forming method according to a second embodiment of the invention.



**[Fig. 4] Fig. 4 is a cross-sectional view to show another step of a pattern forming method of the same.**

**[Fig. 5] Fig. 5 is a cross-sectional view to show a still another step of a pattern forming of the same.**

**[Fig. 6] Fig. 6 is a cross-sectional view to show a still another step of a pattern forming of the same.**

**[Fig. 7] Fig. 7 is a cross-sectional view to show a still another step of a pattern forming of the same.**

**[Fig. 8] Fig. 8 is a drawing to show a chemical structure of a conventional straight chain type SOG.**

**[Description of Reference Numerals and Signs]**

**1, 4: Substrate**

**2: Resist**

**2a, 5a, 6a: Resist pattern**

**3, 7: Ga ion**

**5: Lower resist film**

**6: Upper resist film**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**